

Cr 掺杂 ZnO 纳米线的电子结构和磁性*

张富春^{1)†} 张威虎¹⁾ 董军堂¹⁾ 张志勇²⁾

1) (延安大学物理与电子信息学院, 延安 716000)

2) (西北大学信息科学与技术学院, 西安 710127)

(2011年3月11日收到; 2011年5月11日收到修改稿)

采用自旋极化密度泛函理论系统研究了 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的电学、磁学以及光学属性. 计算结果显示, Cr 原子沿 $[0001]$ 方向替代 ZnO 纳米线中的 Zn 原子时体系一般呈现铁磁耦合, 沿 $[10\bar{1}0]$ 和 $[01\bar{1}0]$ 方向替代 Zn 原子时体系呈现反铁磁耦合, 且磁性耦合状态在费米能级附近出现了明显的自旋劈裂现象, 发生了强烈的 Cr 3d 和 O 2p 杂化效应. 自旋态密度计算结果显示, 磁矩主要来源于 Cr 原子未成对 3d 态电子的贡献, 磁矩的大小与 Cr 原子的电子排布有关. 光学性质计算结果显示, Cr 掺杂 ZnO 纳米线在远紫外和近紫外都具有明显的吸收峰, 吸收峰发生了明显的红移. 这些结果都表明 Cr 掺杂 ZnO 纳米线也许是一种很有前途的稀磁半导体材料.

关键词: ZnO, 纳米线, 第一性原理, 磁性

PACS: 75.50.Pp, 71.55.Gs, 75.30.Hx

1. 引言

稀磁半导体 (DMS) 是通过掺杂引入部分磁性离子 (3d 过渡金属元素) 所形成的一类新型磁性半导体材料, 它利用电子的电荷特性和自旋特性, 将半导体材料的信息处理与磁性材料的信息存储和非易失性融合在一起, 具有新颖的电学、磁学、光学以及与电子自旋相关的磁电效应、磁光效应和自旋输运等特殊物理属性, 具有广阔的应用前景, 已成为目前国际磁学、自旋电子学等领域的研究热点之一^[1-4]. 特别是近年来基于氧化物磁性纳米线的研究引起了人们的广泛关注, 已有实验制备的典型纳米线阵列的间距大都在 40—100 nm 的尺寸范围内, 以一个纳米线存储一个比特的信息来计算, 纳米线阵列理想的存储密度可以达到 3.1×10^{14} bit/m², 是目前所用磁盘的 20 多万倍. 这些数据显示, 磁性纳米线材料将在高密度磁记录、超高密度存储器和纳米磁体等方面具有潜在的应用价值^[5-7].

在众多金属氧化物 DMS 研究方面, 以 ZnO 为支撑的 DMS 材料已成为研究热点之一. 近年来, 国内外许多研究小组开展了大量的 ZnO 基 DMS 材料

的研究工作. 目前的研究发现, ZnO 基 DMS 材料不但具有优异的电学、磁学和光学特性, 而且能够在较低温度下利用不同制备方法得到不同过渡金属原子掺杂的 ZnO 磁性材料 (包括过渡金属掺杂的磁性纳米线). 特别是过渡金属掺杂 ZnO 磁性纳米线, 由于可能具有超过室温的居里温度 T_C 、大的磁性离子溶解度、在可见光范围内透明等特点, 有望成为新一代信息处理、储存、量子计算、量子通信和自旋纳米电子器件等领域的重要材料. 已有的一些实验和理论研究表明, 过渡金属掺杂 ZnO 纳米材料具有优异的磁光属性、磁电属性以及自旋输运性能^[8-13]. 另外, 过渡金属掺杂 ZnO 纳米线材料的实验和理论研究一直是人们的一个研究热点, 与零维和薄膜等材料相比, 一维纳米线材料具有高的截止温度和大的磁矫顽力, 这对于制备纳米器件具有重要的意义^[14]. Lorite 等^[15]采用高温热氧化法合成了 Mn 掺杂 ZnO 纳米线阵列的 DMS 材料. Norberg 等^[16]利用液相沉淀法合成了 3d 过渡金属掺杂的纳米粒子, 结果显示纳米晶具有室温铁磁性. Liu 等^[17]利用化学气相沉积法在 950 °C 合成了 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线阵列. Zhang 等^[18]也合成了 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线, 发现 Mn 掺杂 ZnO 纳米线并没有第二相的出现,

* 国家自然科学基金 (批准号: 60976069)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2010JM8020)、陕西省教育厅科学研究计划 (批准号: 2010JK923, 11JK0846) 和延安大学博士科研启动基金 (批准号: YD2009-01) 资助的课题.

† E-mail: zhangfuchun72@163.com

测量结果显示在 37—400 K 的范围内存在铁磁 (FM) 性. 在 Cr 掺杂 ZnO 纳米材料研究方面, Chu 等^[19]成功合成了 Cr 掺杂 ZnO 纳米线, 研究结果显示具有较好的室温 FM 性, 由于 Cr 3d 和 O 2p 之间强烈的交叠耦合形成了明显的 FM 性. Roberts 等^[20]合成了 Cr 掺杂 ZnO 基 DMS 材料, 测量显示在室温下具有 FM 性. Li 等^[21]利用水热法合成了 Cr 掺杂 ZnO 纳米材料, 样品在 4 T 磁感应强度作用下具有明显的室温 FM 性. 但是, 据文献^[22—24]报道, 他们所合成的 Cr 掺杂 ZnO 材料在室温下却没有发现磁性特征. 由以上所述可知, Cr 掺杂 ZnO 材料的性质还有待于做进一步的研究. 本文采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理计算方法, 系统研究了 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的电学、磁学和光学属性, 分析了 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的磁性来源和磁性耦合机理, 为实验制备高质量、高居里温度的 ZnO 磁性纳米材料提供理论依据.

2. 理论模型与计算方法

2.1. 理论模型

Cr 掺杂 ZnO 纳米线的计算模型是在纤锌矿结构 ZnO $7 \times 7 \times 2$ 超胞 (图 1 (a)) 的基础上, 沿图中虚线截去虚线外的所有原子, 形成如图 1 (b) 所示的 ZnO 纳米线超胞结构, ZnO 纳米线超胞中包含 96 个原子 ($\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$). 为了避免 ZnO 纳米线之间的相互作用对计算结果造成的影响, 纳米线沿 $[10\bar{1}0]$ 和 $[01\bar{1}0]$ 方向的真空层厚度取 1 nm, 而沿 $[0001]$ 方向的 ZnO 纳米线具有周期性结构. 为了研究 Cr 原

子在 ZnO 纳米线中的磁性耦合机理, 我们采用两个 Cr 原子替代 ZnO 纳米线超胞中的两个 Zn 原子, 具体掺杂结构如图 2 所示, 其中图 2 (f) 所示模型是 Cr 原子通过中间层的 O 原子实现磁性间接耦合, 其他五种模型是两个 Cr 原子通过 O 原子形成 $\text{Cr}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{2+}$ 的内部磁性耦合, 对应的掺杂浓度为 4.2%.

2.2. 计算方法

理论计算采用基于自旋极化密度泛函理论框架下的第一性原理计算方法, 所有计算工作由 Material Studio 4.3 中的 CASTEP 软件^[25]完成. 计算分为以下两部分: 首先, 对六种掺杂结构的 ZnO 纳米线进行全弛豫几何结构优化, 获得稳定的 ZnO 纳米线结构, 几何结构优化也有利于分析弛豫后的原子对磁性耦合机理的影响. 其次, 对优化后的 ZnO 纳米线进行能量和属性的计算, 采用了自旋轨道极化的计算方法, 分别计算了 ZnO 纳米线的 FM 态和反铁磁 (AFM) 态性能. 具体参数设置如下: 计算中选用基于广义梯度近似方法来处理电子之间的交换关联作用, 其具体形式采用 PW91^[26]形式, 采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 选取各原子的价电子组态分别为 O $2s^23p^4$, Zn $3s^22d^{10}$, Cr $3d^54s^1$. 平面波截断能量取为 $E_{\text{cut}} = 420$ eV, 几何优化时的迭代收敛精度为 1×10^{-5} eV, 作用在每个原子上的力不大于 0.005 eV/nm, 内应力不大于 0.1 GPa, 布里渊区积分采用 $1 \times 1 \times 16$ 的 Monkhorst-Pack 特殊 k 点对全布里渊区求和, 能量计算都在倒易空间中进行.

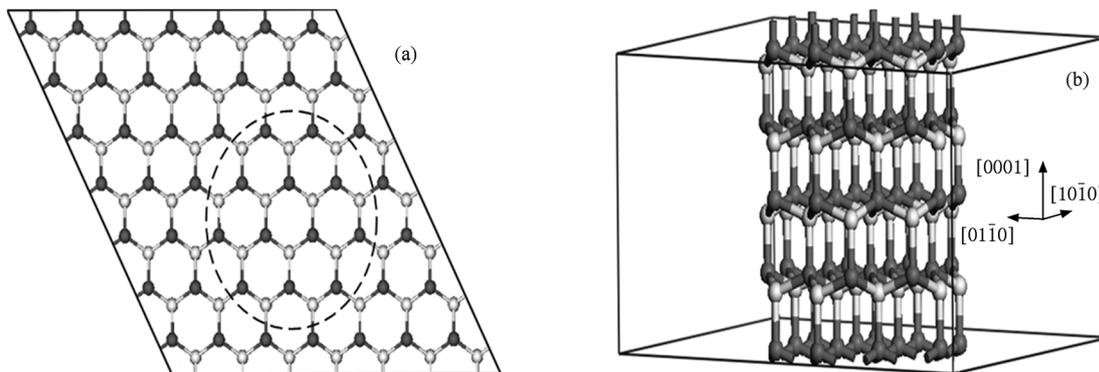


图 1 ZnO 超胞及纳米线模型 浅灰色表示 O 原子, 黑色表示 Zn 原子. (a) 纤锌矿结构 ZnO $7 \times 7 \times 2$ 超胞模型顶视图, (b) 沿 $[0001]$ 方向的 ZnO 纳米线超胞

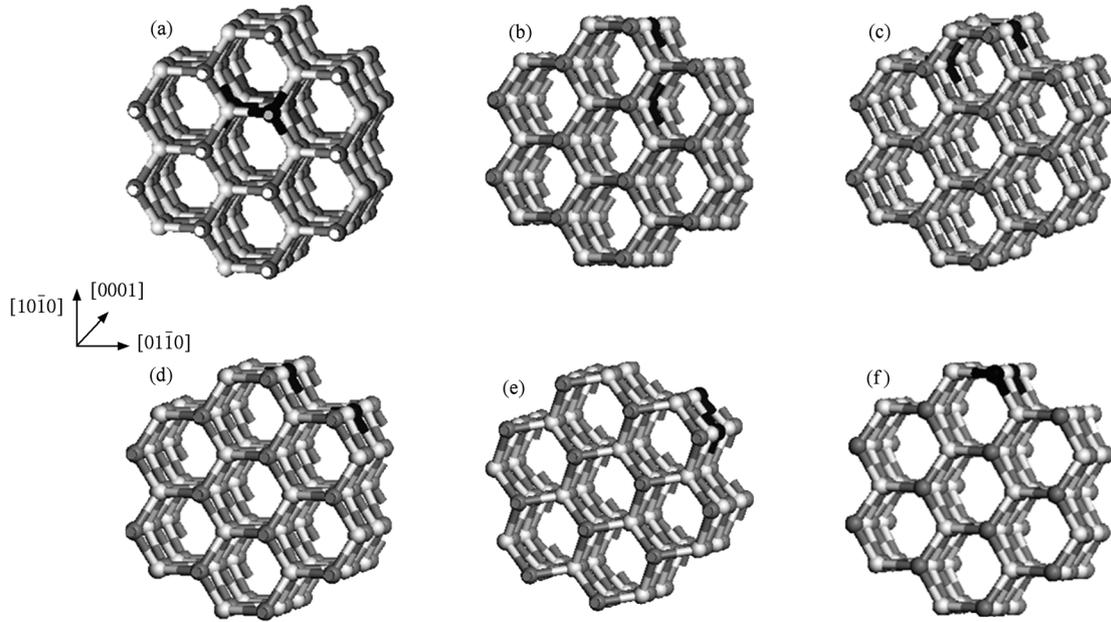


图2 ZnO 纳米线磁性耦合模型 浅灰色表示 O 原子,深灰色表示 Zn 原子,黑色表示 Cr 原子. (a) 构型 I, (b) 构型 II, (c) 构型 III, (d) 构型 IV, (e) 构型 V, (f) 构型 VI

3. 结果及讨论

3.1. 几何结构与稳定性分析

首先,讨论全弛豫几何结构优化下纯的 $Zn_{48}O_{48}$ 纳米线超胞的几何结构和电子结构. 优化的超胞整体能量比未优化的超胞低 8.364 eV, 显示优化的纳米线更加稳定. 纳米线外层沿 $[0001]$ 方向弛豫后的 Zn—O 键长是 0.1899 nm, 与 ZnO 体材料(0.1992 nm) 相比缩短了 4.67%, 纳米线内层的 Zn—O 键长是 0.1978 和 0.1969 nm, 与 ZnO 体材料相比分别缩短了 0.7% 和 1.15%. 沿 $[01\bar{1}0]$ 方向弛豫后的外层 Zn—O 键长从 0.1962 nm 变化到 0.1955 nm, 相对体材料缩短了大约 1.75%, 对应的键角从 $\alpha_{O-Zn-O} = \alpha_{Zn-O-Zn} = 108.04^\circ$ 变化为 $\alpha_{O-Zn-O} = 113.76^\circ$ 和 $\alpha_{Zn-O-Zn} = 105.81^\circ$, 而纳米线内层原子的键长和键角的弛豫比外层原子小很多.

以上结果与 ZnO 表面研究结果^[27]一致.

图 3 (a) 给出了纯的 ZnO 纳米线在自旋极化条件下的整体态密度. 从整体态密度图可以看出, 自旋向上和自旋向下态密度未发生自旋劈裂, 表明未掺杂的 ZnO 纳米线不具有磁性. 与体材料相比, 纳米线在带隙中出现了一些表面态能级, 这或许对纳米线的磁学属性具有一定的影响. 计算得到 ZnO 纳米线的带隙值为 2.46 eV, 大于 ZnO 体材料计算的带隙值(0.97 eV), 这主要是由一维纳米线材料量子尺寸效应和表面效应造成的^[28].

对于 Cr 原子掺杂的六种 ZnO 纳米线材料, 表 1 所列 Cr 原子掺杂 ZnO 纳米线的能量、几何结构参数以及磁矩的变化情况. 表 1 中给出了弛豫下 AFM 态与 FM 态的能量差 ΔE , 当能量差小于零时, 表明体系的 AFM 态更稳定; 当能量差大于零时, 表明体系的 FM 态更稳定. 为了对比研究 Cr 原子对掺杂体系磁性耦合的影响, 表 1 也给出了未弛豫下

表 1 六种构型的 Cr 原子掺杂 ZnO 纳米线的能量、耦合方式、键长和磁矩

	$\Delta E/eV$	$\Delta E_0/eV$	$\Delta \epsilon/eV$	耦合方式	Cr—O 键长/nm	Cr—Cr 键长/nm	Cr(1) 磁矩/ μ_B	Cr(2) 磁矩/ μ_B	O 磁矩/ μ_B
构型 I	0.041	0.013	0.932	FM	0.1901	0.3129	0.674	0.555	-0.013
构型 II	-0.042	-0.003	0.830	AFM	0.1913	0.2178	2.356	-2.273	-0.035
构型 III	-0.012	0.012	0.124	AFM	0.1944	0.3418	2.313	-2.397	-0.012
构型 IV	-0.034	0.069	0.000	AFM	0.1884	0.3359	2.539	-2.587	-0.007
构型 V	0.022	0.031	0.044	FM	0.1872	0.2970	3.098	3.127	-0.064
构型 VI	0.102	0.035	0.014	FM	0.1887	0.5201	2.978	2.998	-0.017

AFM 态与 FM 态的能量差 ΔE_0 和六种掺杂体系与基态(构型IV)相比较的能量差 $\Delta \epsilon$. 从 $\Delta \epsilon$ 的变化情况可以看出, 构型IV在基态下具有最小的能量值, 形成了 AFM 耦合, AFM 态能量比 FM 态能量低 0.034 eV, 对应于两个 Cr 原子沿外层纳米线的 $[011\bar{0}]$ 方向通过 $\text{Cr}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{2+}$ 耦合而形成的锯齿链, 且沿 $[011\bar{0}]$ 方向的 Cr—Cr 键长是 0.3359 nm, Cr—O 键长是 0.1884 nm. 另外, 从 $\Delta \epsilon$ 的能量变化情况可以明显看出 Cr 原子更容易占据纳米线外层 Zn 原子的位置, 构型 I 的能量比基态能量高 0.932 eV, 形成 FM 态, Cr—O 键长是 0.1901 nm, Cr—Cr 键长是 0.3129 nm. 而构型 V 和构型 VI 的能量仅比基态能量高 0.044 和 0.014 eV, 也形成了 FM 态, 这两种构型也是相对稳定的, 且 Cr—O 键长与基态构型 IV 相差不大, 分别为 0.1872 和 0.1887 nm, 但是 Cr—Cr 键长明显不同, 分别为 0.2970 和 0.5201 nm. 以上结果表明, Cr—O 键在 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的磁性耦合中具有非常重要的作用.

3.2. 磁学属性

表 1 还列出了 Cr 原子与近邻 O 原子磁矩的变

化情况. 六种磁性耦合模型的磁矩主要来源于 Cr 3d 轨道电子的自旋极化, 只有小部分来源于 Cr 原子近邻的 O 2p 轨道电子的贡献. 对于构型 I, Cr 原子上的磁矩分别只有 $0.674\mu_B$ 和 $0.555\mu_B$, 远远小于其他四种情况的磁矩, 两个 Cr 原子近邻的 O 原子的磁矩只有 $-0.013\mu_B$. 在形成的 Cr_2O 团簇结构中, Cr 原子与 O 原子形成了 AFM 耦合, 两个 Cr 原子形成了 FM 耦合. 对于构型 V 和构型 VI, Cr 原子上的磁矩达到了 $2.978\mu_B-3.127\mu_B$, O 原子分别只有 $-0.064\mu_B$ 和 $-0.017\mu_B$, 磁性耦合与构型 I 相同. 对于构型 II、构型 III 和构型 IV, 从表 1 可知, Cr 原子上的磁矩大致为 $2.273\mu_B-2.587\mu_B$, 两个 Cr 原子之间形成 AFM 耦合. 从上述数据可以看出, Cr_2O 团簇耦合状态和 Cr—O 键长对体系磁性具有重要的作用, 随着 Cr—O 键长缩短, Cr 原子上的磁矩增加. 以上分析表明, ZnO 纳米线在掺杂前是没有磁性的, 掺杂后体系具有一定的磁性特征, 这是因为 Cr 原子的掺杂破坏了体系的价电子平衡, Cr 3d 轨道未成对电子的转移导致自旋极化的形成. 这些理论结果与已有实验结果^[29-32]基本符合.

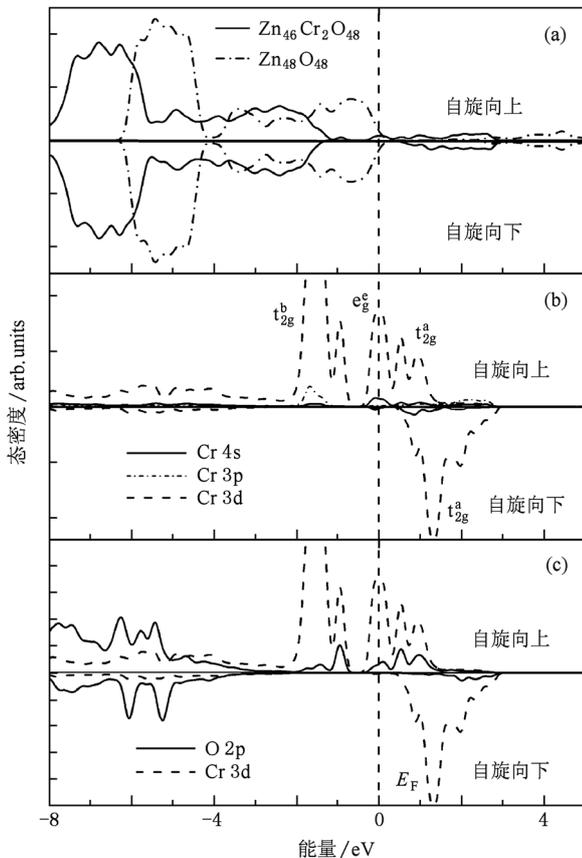


图3 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的 FM 耦合态密度 (a) 总态密度, (b) Cr 原子自旋态密度, (c) Cr 3d 和 O 2p 的自旋态密度

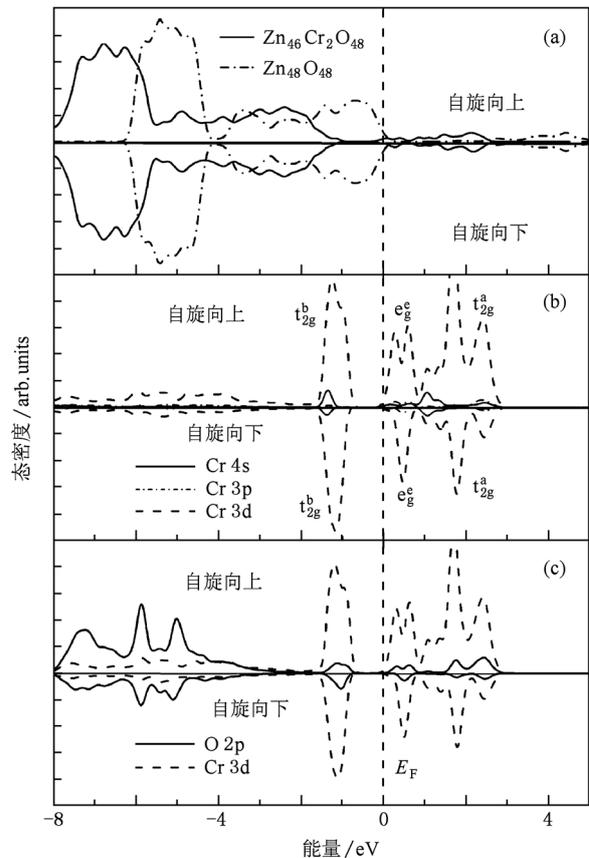


图4 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的 AFM 耦合态密度 (a) 总态密度, (b) Cr 原子自旋态密度, (c) Cr 3d 和 O 2p 自旋态密度

为了进一步分析 Cr 原子掺杂 ZnO 纳米线的磁性耦合机理,图 3 和图 4 分别给出了 $Zn_{46}Cr_2O_{48}$ 的 FM 和 AFM 自旋态密度分布. 对于 FM 态耦合,从图 3 可以看出,自旋向上的 Cr 3d 轨道能级穿过费米能级,自旋向下出现了禁带带宽 $E_g = 0.91$ eV 的带隙,载流子是 100% 自旋极化的,体系呈现半金属性. 由晶体场理论分析可知,处于四面体 (T_d) 晶体场中的 Cr 原子 3d 轨道能级劈裂成二重兼并的 e_g 态和三重兼并的 t_{2g} 态,在费米能级附近向上的自旋态和向下的自旋态都发生了较大的自旋劈裂. 电子分布结果显示:Cr 原子的外层未成对电子完全占据 e_g 轨道能级,导致 t_{2g} 轨道能级只有部分电子占据. 另外,在 -1.1 eV 处 t_{2g} 轨道能级和 O 2p 轨道能级发生了 p-d 耦合杂化,形成了稳定的成键态 t_{2g}^b ,在下价带 (-4 eV— -8 eV) 和费米能级 E_F 附近 (-0.3 — 1.5 eV) 也发生了强烈的 p-d 杂化耦合,从而在费米能级处形成了非键态 e_g^c ,而在导带中形成了相对局域的反键态 t_{2g}^a . 由以上分析结果可知,Cr 掺杂 ZnO 纳米线在 FM 耦合状态下可成为半金属磁性材料,有利于提高自旋载流子的注入效率. 但对于 AFM 而言,图 4(a), (b) 显示自旋向上和自旋向下轨道在费米能级附近基本对称,都具有半导体特性,禁带宽度 $E_g = 0.8$ eV,由于强烈的 p-d 耦合杂化效应,在价带和导带中形成了非常局域的反键态、非键态和成键态轨道. 这些局域轨道的形成对维持 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的 AFM 性特征具有重要作用.

3.3. 光学属性

图 5 所示为 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的 FM 态和 AFM 态的吸收光谱,为了对比 Cr 掺杂后对 ZnO 纳米线光学性能的影响,图中也给出了未掺杂 ZnO 纳米线的吸收光谱. 实验研究表明^[33-35],未掺杂的 ZnO 纳米线由于近带边跃迁而在近紫外区 380 nm 附近形成一强烈的吸收峰(对应于 $E_g = 3.27$ eV),在可见光区 550—600 nm 范围内由于 O 缺陷能级的出现而形成一宽的黄绿色发光带. 对于 Cr 原子掺杂 ZnO 纳米线,从图 5 可以看出,Cr 掺杂后 ZnO 纳米线的光学吸收谱发生了明显的变化,掺杂后近带边吸收峰向长波区发生了 40 nm 左右的移动(相对于未掺杂 ZnO 纳米线的 380 nm),出现了明显的红移现象. 在远紫外区,与未掺杂 ZnO 纳米线相比都在 120 nm 附近出现了一个尖的吸收峰,这是由于过

渡金属离子中局域 3d 态电子与带内电子发生强烈的 s-d 和 p-d 交叠耦合,从而形成了强的跃迁吸收峰. 这种现象在过渡金属掺杂 ZnO 薄膜、体材料以及其他材料中已被发现^[36-38].

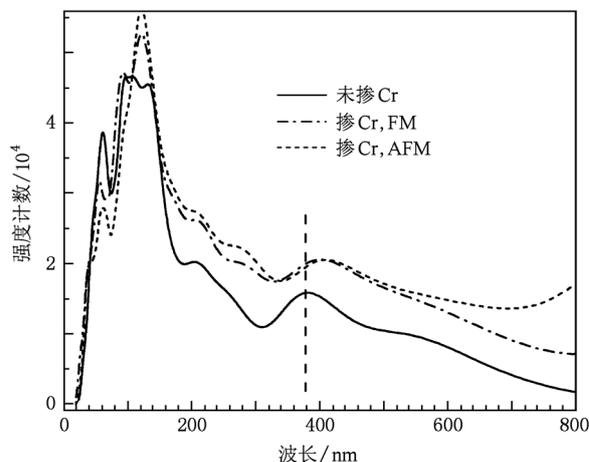


图 5 未掺杂和 Cr 掺杂 ZnO 纳米线 FM 态和 AFM 态吸收光谱

另外,在近紫外区除了出现明显的近带边吸收峰外,还出现了一些小的吸收峰. 根据以上态密度分析结果可知,这些吸收峰主要是由价带顶到 3d 过渡金属杂质能级上的跃迁形成的. 以上结果表明,ZnO 磁性纳米线材料既具有优异的磁学性能又具有良好的光学性能,因此 Cr 掺杂 ZnO 纳米线是一种优异的磁光一体化纳米材料.

4. 结 论

本文采用自旋极化密度泛函理论研究了 Cr 掺杂 ZnO 纳米线的几何结构、电子结构以及电学、磁学和光学属性. 计算结果表明,Cr 原子取代不同位置的 Zn 原子时出现了不同的磁性耦合特征,在 E_F 附近由于 Cr 3d 轨道未成对电子与 O 2p 轨道电子形成了强烈的 p-d 杂化效应,在上价带形成了弥散的成键态,在费米能级附近形成了局域的非键态,在导带中形成了相对弥散的反键态,磁矩主要来源于 Cr 原子未成对 3d 轨道电子的贡献. 理论计算也进一步揭示了 FM 耦合形成了半金属磁性材料,AFM 耦合形成了半导体磁性材料. 光学性质计算发现,FM 态和 AFM 态的吸收光谱大致相同,在远紫外区和近紫外区具有明显的紫外吸收峰,吸收峰与未掺杂情况相比都发生了红移.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [3] Jian W B, Wu Z Y, Huang R T, Chiang S J, Lan M D, Lin J J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 233308
- [4] Sluiter M H F, Kawazoe Y, Sharma P, Inoue A, Raju A R, Rout C, Waghmare U V 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 187204
- [5] Kulkarni J S, Kazakova O, Holmes J D 2006 *Appl. Phys. A* **85** 277
- [6] Chang Y Q, Wang D B, Luo X H, Xu X Y, Chen X H, Li L, Chen C P, Wang R M, Xu J, Yu D P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4020
- [7] Chou S Y, Krauss P R, Zhang W J 1997 *Vac. Sci. Technol. B* **15** 2897
- [8] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cubert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [9] Ueda K, Tabata H, Kawai K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [10] Cho Y M, Choo W K, Kim H, Kim D, Ihm Y E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3358
- [11] Jung S W, An S J, Yi G C, Jung C U, Lee S I, Cho S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4561
- [12] Neal J R, Behan A J, Ibrahim R M, Blythe H J, Ziese M, Fox A M, Gehring G A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 197208
- [13] Yuan P F, Ding Z J, Ju X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1030
- [14] Jun Y, Jung Y, Cheon J 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 615
- [15] Lorite I, Rubio-Marcos F, Romero J J, Fernandez J F 2009 *Mater. Lett.* **63** 212
- [16] Norberg N S, Kittilstved K R, Amonette J E 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9387
- [17] Liu J J, Yu M H, Zhou W L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 172505
- [18] Zhang X M, Zhang Y, Wang Z L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 162102
- [19] Chu D W, Zeng Y P, Jiang D L 2007 *Solid State Commun.* **143** 308
- [20] Roberts B K, Pakhomov A B, Krishnan K M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07D133
- [21] Li Y B, Li Y, Zhu M Y, Yang T, Huang J, Jin H M, Hu Y M 2010 *Solid State Commun.* **150** 751
- [22] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [23] Jin Z, Fukumura T, Kawasaki M, Ando K, Saito H, Sekiguchi T, Yoo Y Z, Murakami M, Matsumoto Y, Hasegawa T, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3824
- [24] Lee H J, Jeong S Y, Hwang J Y, Cho C R 2003 *Eur. Phys. Lett.* **64** 797
- [25] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [26] Wang Y, Perdew J P 1991 *Phys. Rev. B* **44** 013298
- [27] Sapra A, Sarma D D 2004 *Phys. Rev. B* **69** 25304
- [28] Wander A, Harrison N M 2000 *Surf. Sci. Lett.* **23** L342
- [29] Wang Q, Sun Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 162509
- [30] Hu Y M, Chen Y T, Zhong Z X, Yu C C, Chen G J, Huang P Z, Chou W Y, Chang J, Wang C R 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 3873
- [31] Chua D, Zeng Y P, Jiang D L 2007 *Solid State Commun.* **143** 308
- [32] Liu H, Zhang X, Li L Y, Wang Y X, Gao K H, Li Z Q, Zheng R K, Ringer S P, Zhang B, Zhang X X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 072511
- [33] Zhang Z H, Qi X Y, Jian J K, Duan X F 2006 *Micron* **37** 229
- [34] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, Fang W, Feng S Q 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 407
- [35] Chen T, Xing G Z, Zhang Z, Chen H Y, Wu T 2008 *Nanotechnology* **19** 435711
- [36] Twardowski A, Dietl T, Demianiuk M 1983 *Solid State Commun.* **48** 845
- [37] Kolodziejski L A, Gunshor R L, Venkatasubramanian R, Bonsett T C, Frohne R, Datta S, Otsuka N, Bylisma R B, Becker W M, Nurmikko A V 1986 *J. Vac. Sci. Technol. B* **4** 583
- [38] Lee Y R, Ramdas A K, Aggarwal R L 1988 *Phys. Rev. B* **38** 10600

Electronic structure and magnetism of Cr-doped ZnO nanowires*

Zhang Fu-Chun^{1)†} Zhang Wei-Hu¹⁾ Dong Jun-Tang¹⁾ Zhang Zhi-Yong²⁾

1) (College of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

2) (School of Information Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710127, China)

(Received 11 March 2011; revised manuscript received 11 May 2011)

Abstract

According to the spin-polarized density functional theory, we study the electronic structures, the magnetic and the optical properties of Cr-doped ZnO nanowires. The calculated results show ferromagnetic coupling for Cr atoms substitution for Zn atoms in ZnO nanowires along the $[0001]$ direction, and the antiferromagnetic coupling with Cr-doped in ZnO nanowires along the $[10\bar{1}0]$ and $[01\bar{1}0]$ directions. The results reveal that the magnetic coupling state near the Fermi level gives rise to such a spin splitting phenomenon near the Fermi level, which indicates that Cr 3d and O 2p orbitals have intense hybrid effects. In addition, the spin electronic density results indicate that system magnetic moments are generated mainly by the unpaired 3d electrons of Cr atoms and are also related to the electron configuration. Moreover, the results of optical properties show that the obvious absorption peaks are observed in the far ultraviolet and the near ultraviolet regions and there is a red shift phenomenon in the ultraviolet region. These results indicate that the Cr-doped ZnO nanowires could be a promising dilute magnetic semiconductor material.

Keywords: ZnO, nanowires, first principles, magnetic properties**PACS:** 75.50.Pp, 71.55.Gs, 75.30.Hx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976069), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2010JM8020), the Scientific Research Program of the Education Bureau of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2010JK923, 11JK0846), and the Scientific Research Foundation for Doctor of Yan'an University, China (Grant No. YD2009-01).

† E-mail: zhangfuchun72@163.com